

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11) Veröffentlichungsnummer:

**0 165 207**  
**A1**

(12)

# EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21) Anmeldenummer: 85810212.2

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>: **C 09 D 3/58**  
**C 09 D 3/66, C 09 D 5/03**

(22) Anmeldetag: 06.05.85

(30) Priorität: 11.05.84 CH 2338/84

(43) Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
18.12.85 Patentblatt 85/51

(84) Benannte Vertragsstaaten:  
BE CH DE FR GB IT LI NL

(71) Anmelder: CIBA-GEIGY AG  
Klybeckstrasse 141  
CH-4002 Basel(CH)

(72) Erfinder: Lauterbach, Horst, Dr.  
Im Mühleboden 78  
CH-4106 Therwil(CH)

(54) Pulverlacke für die Herstellung matter Ueberzüge.

(57) Durch Zugabe von Wachsen oder wachsartigen Substanzen in Kombination mit Metallsalzen bzw. -komplexen organischer Verbindungen zu Pulverlacken auf Basis von Epoxidharzen und gesättigten Polyestern mit endständigen Carboxylgruppen wird ohne wesentliche Beeinträchtigung der sonstigen Lackeigenschaften ein Mattierungseffekt erzielt.

EP 0 165 207 A1

CIBA-GEIGY AG  
Basel (Schweiz)

3-14874/+

Pulverlacke für die Herstellung matter Ueberzüge

Die vorliegende Erfindung betrifft Pulverlacke auf der Basis von Epoxidharz und Polyester enthaltend Wachse oder wachsartige Substanzen in Kombination mit Metallverbindungen als Mattierungsmittel, sowie deren Verwendung zur Herstellung matter Ueberzüge.

Die Herstellung von homogenen, dünnen Ueberzügen aus pulverförmigen Beschichtungsmitteln auf der Basis von Epoxidharzen ist bekannt und wird aus Umweltschutz- sowie aus wirtschaftlichen Gründen gegenüber der Anwendung von lösungsmittelhaltigen Ueberzügen immer mehr bevorzugt. Als Härtungsmittel für das Epoxidharz können dabei z.B. mehrere Carboxylgruppen enthaltende Verbindungen, wie Polycarbonsäuren, oder Polyester mit endständigen Carboxylgruppen, verwendet werden. Solche Pulverlacke sind z.B. in den DE-OS 28 38 841, DE-OS 21 63 962 und in der US-PS 3,397,254 beschrieben.

Die für viele Anwendungen erwünschte Herstellung von matten Ueberzügen ist für Pulverlack-Systeme noch nicht zufriedenstellend gelöst worden. Zusätze, die in lösungsmittelhaltigen Lacken häufig verwendet werden, wie z.B. Kieselsäure, Talk, Glimmer, Kreide oder Metallseifen, ergeben bei Pulverlacken nicht den erwünschten Effekt: entweder ist die Reduktion des Glanzgrades ungenügend, oder es muss bei erhöhtem Mattierungseffekt eine Verschlechterung einer oder mehrerer anderer Lackeigenschaften, z.B. der mechanischen Eigenschaften, der thermischen Beständigkeit und/oder der Haftfestigkeit in Kauf genommen werden. Im Gegensatz dazu erlaubt die vorliegende Erfindung eine starke Glanzreduktion ohne wesentliche Beeinträchtigung der übrigen Lackeigenschaften. Dies wird durch die gleichzeitige Verwendung von

- 2 -

Wachsen oder wachsartigen Substanzen und von Metallverbindungen als Mattierungsmittel ermöglicht. Diese Tatsache ist umso überraschender, als z.B. gemäss der US Patentschrift 3,872,040 und der JP Kokai 81/98216 durch Zugabe von Wachsen allein, Pulverlack-Ueberzüge mit erhöhtem Glanz erhalten werden.

Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist ein Pulverlack enthaltend

- (a) ein Epoxidharz,
- (b) einen gesättigten Polyester mit endständigen Carboxylgruppen,
- (c) ein Wachs oder eine wachsartige Substanz und
- (d) ein Metallsalz bzw. -komplex einer organischen Verbindung, wobei das Metall aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Sn und Sb ausgewählt ist.

Als Komponenten (a) bis (d) können je einheitliche Verbindungen oder Gemische verschiedener Verbindungen verwendet werden.

Als Komponente (a) können die üblichen, für Pulverbeschichtungen geeigneten Epoxidharze verwendet werden. Solche Verbindungen sind beispielsweise in der DE-OS 28 38 841 beschrieben. Der Inhalt dieser Offenlegungsschrift ist somit Bestandteil vorliegender Erfindung.

Die verwendeten Harze haben vorzugsweise einen Epoxidgehalt von 0,5 bis 12 Äquivalenten pro kg. Die bevorzugten Epoxidharze sind bei Zimmertemperatur fest und können, falls erforderlich, durch Umsetzung mit z.B. einem zweiwertigen Phenol vorverlängert werden.

Besonders bevorzugt sind Epoxidharze, die im Durchschnitt mehr als eine Epoxidgruppe im Molekül enthalten und Polyglycidyl-derivate von Aromaten oder Heteroaromaten sind.

Besonders bevorzugte Harze sind gegebenenfalls vorverlängerte Polyglycidylether von 2,2-Bis(4'-hydroxyphenyl)propan (Bisphenol A), 2,2-Bis(3',5'-dibromo-4'-hydroxyphenyl)propan (Tetrabrombisphenol A), von Bis(4-hydroxyphenyl)methan (Bisphenol F) und von Novolaken, Polyglycidyl-derivate von 4,4'-Diaminodiphenylmethan, von 4,4'-Diaminodiphenylsulfon sowie von 2,4,6-Trihydroxy-1,3,5-triazin (Cyanursäure), wie z.B. Triglycidylisocyanurat.

Als Komponente (b) geeignete gesättigte Polyester mit endständigen Carboxylgruppen haben vorzugsweise im Durchschnitt mehr als zwei Carboxylgruppen pro Molekül, eine Säurezahl von 15 bis 100 und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 500 bis 10000. Die verwendeten Polyester sind vorzugsweise bei Zimmertemperatur fest und haben eine Glasumwandlungstemperatur von 40 bis 80°C.

Solche Polyester sind z.B. in der US Patentschrift 3,397,254 und in der DE Offenlegungsschrift 21 63 962 beschrieben. Sie können z.B. durch Umsetzung von Polyestern mit endständigen Hydroxygruppen mit Tricarbonsäureanhydriden oder Tetracarbonsäuredianhydriden erhalten werden. Die Polyester mit endständigen Hydroxygruppen ihrerseits sind Reaktionsprodukte von Polyolen mit Dicarbonsäuren oder -säureanhydriden und haben zweckmässig einen durchschnittlichen Polymerisationsgrad von wenigstens 3, im allgemeinen von 3 bis 25, vorzugsweise von 5 bis 12.

Geeignete Polyole sind z.B. Ethylenglykol, Glycerin, 1,4-Butandiol, Neopentandiol und Cyclohexandiol.

Geeignete Dicarbonsäuren sind beispielsweise Isophthalsäure, Terephthalsäure, Cyclohexandicarbonsäure, Bernsteinsäure, Glutarsäure, Adipinsäure, Pimelinsäure, Suberinsäure, Azelainsäure oder Sebacinsäure.

Geeignete Tricarbonsäureanhydride sind z.B. Anhydride von aliphatischen Tricarbonsäuren, wie Tricarballylsäure (1,2,3-Propantricarbonsäure), von aromatischen Tricarbonsäuren, wie Trimellitsäure (Benzol-1,2,4-tricarbonsäure) und Hemimellitsäure (Benzol-1,2,3-tricarbonsäure), oder von cycloaliphatischen Tricarbonsäuren, wie 6-Methylcyclohex-4-en-1,2,3-tricarbonsäure. Geeignete Tetracarbonsäuredianhydride sind z.B. Pyromellitsäuredianhydrid oder Benzophenon-3,3', 4,4'-tetracarbonsäuredianhydrid.

Das Epoxidharz (a) und der Polyester (b) werden vorzugsweise so gewählt, dass die Summe der Epoxidäquivalente und der Carboxyläquivalente zwischen 0,8 und 2,5 pro kg des Bindemittels (a) + (b) beträgt. Dabei liegt das Verhältnis der Carboxyläquivalente des Polyesters (b) zu den Epoxidäquivalenten des Epoxidharzes (a) vorzugsweise zwischen 0,5 und 1,5.

Im Handel ist eine grosse Anzahl von Wachsen und wachsartigen Substanzen erhältlich. Wie schon vorher erwähnt, beschreibt die US Patentschrift 3,872,040 eine Vielfalt von Wachsen, die als Bestandteil von Pulverlacken eine Glanzerhöhung der Ueberzüge bewirken. Prinzipiell können erfindungsgemäss als Komponente (c) die gleichen Wachse in Kombination mit den Metallverbindungen (d) zum Mattieren von Pulverlack-Ueberzügen verwendet werden. Somit ist der Inhalt der US Patentschrift 3,872,040 Bestandteil vorliegender Erfindung.

Das erfindungsgemäss zu verwendende Wachs oder die wachsartige Substanz (c) hat vorzugsweise einen Schmelzpunkt von  $> 50^{\circ}\text{C}$ , besonders bevorzugt von  $> 100^{\circ}\text{C}$ . Es können natürliche Wachse pflanzlichen, tierischen oder mineralischen Ursprungs oder auch synthetische Wachse verwendet werden.

Als natürliche Wachse werden vorzugsweise Montanwachs, Carnaubawachs, Bienenwachs, Schellackwachs, Paraffinwachs, Ceresin oder Japanwachs verwendet.

Bevorzugte synthetische Wachse sind Reaktionsprodukte von langkettigen Alkoholen (etwa  $C_{16}$ - $C_{36}$ ), wie z.B. Cetylalkohol, Palmitylalkohol oder Stearylalkohol, mit Säuren, wie Stearinsäure, Palmitinsäure oder Myristinsäure, ferner Glyceride, Glykolester oder Polyethylenglykol-ester von Fettsäuren, wie z.B. von Stearinsäure, synthetisches Bienenwachs, aliphatische Aminwachse erhalten z.B. durch Reaktion von hydrogeniertem Rizinusöl mit Monoethanolamin, sowie hochmolekulare aliphatische Amide. Besonders bevorzugt als Komponente (c) sind Polyamidwachse, fluorierte Polyolefinwachse, Fettsäureesterwachse, Bienenwachs oder insbesondere unsubstituierte Polyolefinwachse.

Die erfindungsgemäss als Komponente (d) zu verwendenden Metallsalze bzw. -komplexe organischer Verbindungen enthalten vorzugsweise Magnesium, Calcium, Aluminium und insbesondere Zink.

Den organischen Teil der Komponente (d) bilden vorzugsweise  $C_6$ - $C_{32}$ -Monocarbonsäuren oder Derivate solcher Säuren,  $C_6$ - $C_{13}$ -Phenole bzw. Naphthole,  $C_5$ - $C_{12}$ -1,3-Diketone oder insbesondere schwefelhaltige Verbindungen.

Bei den Monocarbonsäuren handelt es sich vorzugsweise um natürliche Fettsäuren die gesättigt, einfach- oder mehrfach ungesättigt und/oder substituiert sein können. Als gesättigte Fettsäuren kommen beispielsweise Caprylsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure und insbesondere Stearinsäure in Frage. Als ungesättigte Säuren kommen z.B. Palmitoleinsäure (9-Hexadecensäure), Oelsäure (9-Octadecensäure), Linolsäure (9,12-Octadecadiensäure) und Linolensäure (9,12,15-Octadecatriensäure) in Frage. Substituierte Fettsäuren können durch Alkyl-, Cycloalkyl-, Hydroxy- und Ketogruppen substituiert sein.

Als Fettsäurederivate eignen sich z.B. Di- und Oligomere, insbesondere von ungesättigten Fettsäuren, d.h. Verbindungen mit zwei oder mehreren Carboxylgruppen pro Molekül.

Die  $C_6-C_{13}$ -Phenole bzw. Naphthole können im Ring z.B. durch  $C_1-C_3$ -Alkylgruppen, durch fluorierte  $C_1-C_3$ -Alkylgruppen, durch Halogenatome oder durch Nitrogruppen substituiert sein.

Als  $C_5-C_{12}$ -1,3-Diketon kann beispielsweise Acetylaceton verwendet werden.

Als schwefelhaltige Verbindungen werden Thiole, Thiophenole, Disulfide oder Derivate von Thioharnstoff bzw. von Thiocarbaminsäure bevorzugt. Als Beispiele für schwefelhaltige Verbindungen können N,N-Dimethyldithiocarbaminsäure, Bis(N,N-dimethylthiocarbamoyl)disulfid, Dibenzyl-disulfid, N,N'-Diisopropylthioharnstoff, 2-Benzthiazolyl-N,N-diethylthiocarbamoylsulfid, 2-Benz-thiazolthiol (2-Mercaptobenzthiazol), tert-Dodecylmercaptan (Gemisch aus 2,4,4,6,6-Pentamethylheptan-2-thiol und 2,2,4,6,6-Pentamethylheptan-4-thiol) und Pentachlorthiophenol erwähnt werden.

Bevorzugte Metallverbindungen (d) sind Aluminium- oder Magnesiumstearat, Aluminium- oder Zink-Acetylacetonat, Zink-Methacrylat oder -Arachinat, Zink-Pentachlorthiophenolat oder insbesondere Zink-2-Benzthiazolthiolat (Zink-Mercaptobenzthiazol).

Erfindungsgemäss wird die Gesamtmenge des Wachses oder der wachsartigen Substanz (c) und der Metallverbindung (d) vorzugsweise so gewählt, dass sie höchstens 20 Gew.% und insbesondere 3 bis 10 Gew.%, bezogen auf das Bindemittel (a) + (b), beträgt.

Das Gewichtsverhältnis der Komponenten (c) und (d) ist vorzugsweise grösser als 1, insbesondere grösser als 2 und besonders bevorzugt grösser als 5.

Gewünschtenfalls können den Pulverlacken noch weitere in der Lackindustrie übliche Zusätze, wie beispielsweise Lichtschutzmittel, Farbstoffe und insbesondere Entgasungsmittel, Verlaufsmittel und/oder Pigmente beigegeben werden.

Verlaufsmittel sind z.B. Polyvinylacetale, wie Polyvinylbutyral ("Movital" B-30 H<sup>®</sup> der HOECHST), Polyethylenglykol, Polyvinylpyrrolidon, Glycerin, Acryl-Mischpolymerisate, wie "Modaflow"<sup>®</sup> oder "Acrylron" MFP<sup>®</sup> der MONSANTO bzw. der PROTEX.

Als Entgasungsmittel wird vorzugsweise Benzoin eingesetzt.

Die neuen Pulverlacke können durch einfaches Mischen der Bestandteile, z.B. in einer Kugelmühle, hergestellt werden. Eine andere Möglichkeit der Herstellung besteht darin, dass man die Bestandteile zusammen schmilzt, vorzugsweise in einer Spritzmaschine, wie z.B. in einem Buss-Kokneter, und dann die abgekühlte Masse zerkleinert. Die Mischungen weisen vorzugsweise eine Partikelgrösse im Bereich von 0,015 bis 500  $\mu\text{m}$ , und insbesondere von 10-75  $\mu\text{m}$ , auf.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung des erfindungsgemässen Pulverlacks zur Herstellung matter Ueberzüge auf Oberflächen, insbesondere von Metallen, wie z.B. Aluminium oder Stahl.

Dabei wird der Pulverlack auf den zu beschichtenden Gegenstand appliziert und auf mindestens 120°C, vorzugsweise auf 150 bis 250°C, erhitzt, um das Harz auszuhärten.

Die Erfindung betrifft auch matte Ueberzüge, hergestellt durch Härtung des erfindungsgemässen Pulverlackes.

Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist die Verwendung eines Stoffgemisches bestehend aus

(c) einem Wachs oder einer wachsartigen Substanz und

(d) einem Metallsalz bzw. -komplex einer organischen Verbindung, wobei das Metall aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Sn und Sb ausgewählt ist,

als Mattierungsmittel für Epoxidharz-haltige Pulverlacke, insbe-

sondere solche, die mit Polyestern mit endständigen Carboxylgruppen gehärtet werden.

In den folgenden Beispielen werden einige erfindungsgemässe Pulverlacke, deren Anwendungen und Eigenschaften illustriert.

Anwendungsbeispiele:

Beispiel 1: Zur Herstellung eines Pulverlackes werden in einem Rhönradmischer (Freifallmischer) folgende Komponenten während 15 min. gemischt:

930 g eines für die Pulverlackherstellung handelsüblichen carboxylendständigen gesättigten Polyesters mit einer Säurezahl, SZ = 33 und einer Glasumwandlungstemperatur (DSC) von 58°C (Uralac P 3900<sup>®</sup> der Firma Scado, Zwolle), 70 g Triglycidylisocyanurat, mit einem Epoxidgehalt von 9,4 Äquiv./kg, 2 g Benzoin, 10 g Modaflow-Pulver II<sup>®</sup> (Verlaufsmittel der Firma Monsanto auf der Basis von Poly-(2-hydroxyethyl)acrylat adsorbiert auf Silikagel) und 500 g TiO<sub>2</sub>. Das Gemisch wird bei 80-100°C in einem Extruder homogenisiert, gekühlt und bis zu einer mittleren Korngrösse von ca. 50 µm gemahlen. Anschliessend wird das Pulver mit einer elektrostatischen Pulverspritzpistole auf ein gereinigtes Aluminiumblech aufgetragen und während 15 min bei 190°C gehärtet. Es entsteht ein Lackfilm von ca. 60 µm Dicke mit den in der Tabelle 1 angegebenen Eigenschaften,

Beispiel 2: Es wird genau gleich verfahren wie im Beispiel 1, jedoch werden zu der Mischung im Rhönradmischer noch zusätzlich 30 g eines Polyolefinwachses mit der allgemeinen chemischen Formel  $C_n H_{2n+2}$  und einem Schmelzpunkt von ca. 140°C (Deuteronwachs MPO<sup>®</sup> der Firma Schöner, Bremen) und 5 g Zn-2-Benzthiazolthiolat gegeben.

Beispiel 3: In einem Rhönradmischer werden 500 g eines für Pulverlacke üblichen carboxylenständigen gesättigten Polyesters mit einer Säurezahl, SZ = 79 und einer Glasumwandlungstemperatur (DSC) von ca. 55°C (Uralac P 2998<sup>®</sup> der Firma Scado, Zwolle), 500 g eines Bisphenol-A Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 1,16 Äquiv./kg und einem Schmelzpunkt (nach Mettler) von 102°C, 10 g Modaflo-Pulver II<sup>®</sup>, 2 g Benzoin und 500 g TiO<sub>2</sub> gemischt und in gleicher Weise wie in Beispiel 1 zu einem Lackfilm weiterverarbeitet.

Beispiel 4: Es wird in gleicher Weise verfahren wie in Beispiel 3, jedoch werden zu der Mischung noch zusätzlich 10 g Zn-2-Benzthiazolthiolat und 73 g des Wachses aus Beispiel 2 gegeben.

Beispiel 5: Es wird in gleicher Weise verfahren wie in Beispiel 3, jedoch werden zu der Mischung noch zusätzlich 10 g Zink-Acetylacetonat und 73 g des Wachses aus Beispiel 2 gegeben.

Die Eigenschaften der Pulverlackssysteme aus den Beispielen 1-5 sind in der Tabelle 1 dargestellt. Pulverlacke aus den Beispielen 1 und 3, die kein erfindungsgemässes Mattierungsmittel enthalten, ergeben einen Lackfilm mit 100% Glanz. Die mit den erfindungsgemässen Pulverlacksystemen 2, 4 und 5 hergestellten Lackfilme zeichnen sich andererseits durch den gewünschten reduzierten Glanz aus und besitzen immer noch die guten mechanischen Eigenschaften der Lackfilme, die ohne irgendwelche Zusätze hergestellt wurden.

Tabelle 1:

Beispiel Nr.	Metallverbindung (%) <sup>a)</sup>	Wachs (%) <sup>a)</sup>	Glanz (%)	Schlagverformung rückseitig b) (cm•kg)	Erichsentiefung (DIN 53156) (mm)
1	-	-	100	160	10
2	Zn-2-Benzthiazolthiolat 0,5	PO 3	60	160	9,5
3	-	-	100	160	10
4	Zn-2-Benzthiazolthiolat 1	PO 7,3	60	160	7,6
5	Zn-Acetylacetonat 1	PO 7,3	65	160	7,0

a) Gew.%, bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels (Epoxidharz + Polyester)

PO: Polyolefinwachs der allgemeinen Formel  $C_n H_{2n+2}$ , Smp. ca. 140°C. (Deuteronwachs MPO<sup>®</sup> der Firma  
Schöner, Bremen)

b) Auf das beschichtete Aluminiumblech wird von hinten aus bestimmter Höhe ein Stempel mit einem bekannten Gewicht fallengelassen. Der erhaltene Wert, Höhe mal Gewicht, zeigt den grössten Schlag an, bei dem die Beschichtung noch unbeschädigt bleibt.

Beispiele 6-10: Es wird in gleicher Weise verfahren wie im Beispiel 3, jedoch werden der Mischung noch zusätzlich beigegeben:

- 6) 10 g Al-Acetylacetonat und 73 g des Wachses aus Beispiel 2;
- 7) 10 g Al-Stearat und 73 g des Wachses aus Beispiel 2;
- 8) 10 g Mg-Stearat und 73 g des Wachses aus Beispiel 2;
- 9) 10 g Zn-2-Benzthiazolthiolat und 73 g eines Polytetrafluorethylenwachses mit einem Schmelzpunkt von  $> 315^{\circ}\text{C}$  (Polymist F-5A<sup>®</sup> der Allied Chemical);
- 10) 10 g Zn-2-Benzthiazolthiolat und 73 g eines Polyamidwachses mit einem Schmelzpunkt von  $> 250^{\circ}\text{C}$  (Lancowachs HM 1666<sup>®</sup> der Georg Langer AG, Bremen).

Pulverlacke aus den Beispielen 6-10 ergeben Ueberzüge mit durchwegs gutem bis sehr gutem Mattierungseffekt (zwischen 60 und 90% Glanz).

Die in den Beispielen angegebenen Glanzwerte werden durch Vergleich mit der "Glanzskala nach Boller" der Fa. Erichsen GmbH ermittelt. Es handelt sich um Mittelwerte aus den Messungen von drei Personen.

Die photometrische Glanzbestimmung mit einem Reflektometer liefert wegen der unterschiedlichen Oberflächenstruktur der nach den obigen Beispielen erhaltenen Pulverlack-Beschichtungen nicht (direkt) vergleichbare Werte. Gesamthaft liegen aber die photometrischen Werte wesentlich tiefer als die Bollerwerte, wie für Beispiel 2 gezeigt wird.

Beispiel	Bollerwert	Photometrischer Wert bei Reflexionswinkel		
		20°	60°	85°
2	60	6,9	32	73

Beispiele 11-12: In der bereits beschriebenen Weise wird ein Pulverlack-Film hergestellt. Das Lackpulver ist aus folgenden Komponenten aufgebaut:

495 g eines Bisphenol A-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von  
1,35 Aequiv./kg und einem Erweichungspunkt (DIN 51 920) von 100°C  
500 g des Polyesters aus Beispiel 3  
5 g Acrylron MFP (Verlaufsmittel der Fa. PROTEX, F)  
2 g Benzoin  
500 g TiO<sub>2</sub>  
10 g Zn-2-Benzthiazolthiolat (Zn-Mercaptobenzthiazol)  
73 g "Wachs"

Beispiel 11: "Wachs" = Bärolub LT 100<sup>®</sup>, ein Fettsäureester der  
Fa. Bärlocher, München mit einem Schmelzpunkt von 40°C.

Beispiel 12: "Wachs" = Bienenwachs.

Beispiele 13-15: In der bereits beschriebenen Weise wird ein Pulverlack-Film hergestellt. Das Lackpulver ist aus folgenden Komponenten aufgebaut:

495 g eines Bisphenol A-Epoxidharzes mit einem Epoxidgehalt von 1,35  
Aequiv./kg und einem Erweichungspunkt (DIN 51 920) von 100°C  
500 g des Polyesters aus Beispiel 3  
5 g Acrylron MFP (Verlaufsmittel der Fa. PROTEX, F)  
2 g Benzoin  
500 g TiO<sub>2</sub>  
73 g Polyolefinwachs (Deuteron MPO<sup>®</sup> der Fa. Schöner, Bremen)  
10 g "Additiv"

Beispiel 13: "Additiv" = Zn-Methacrylat

Beispiel 14: "Additiv" = Zn-Arachinat

Beispiel 15: "Additiv" = Zn-Pentachlorthiophenolat ("Renacit 4" der  
Fa. Bayer).

Die Eigenschaften der Pulverlacksysteme sind in der Tabelle 2 dargestellt.

Tabelle 2:

Beispiel Nr.	Metallverbindung 1 Gew.% bezogen auf die Gesamtmenge des Bindemittels	Wachs 7,3 Gew.%, bezogen auf die Gesamt- menge des Bindemittels	Glanz (%)	Schlag- verformung rückseitig (cm•kg)	Erichsentiefung (DIN 53 156) (mm)
11	Zn-Mercaptobenzthiazol	Bärlub LT 100 <sup>®</sup>	60	120	8,0
12	Zn-Mercaptobenzthiazol	Bienenwachs	55	100	5,0
13	Zn-Methacrylat	Deuteronwachs MP0 <sup>®</sup>	70	160	9,5
14	Zn-Arachinat	Deuteronwachs MP0 <sup>®</sup>	90	160	8,5
15	Zn-Pentachlorthiophenolat	Deuteronwachs MP0 <sup>®</sup>	65	140	8,2

Patentansprüche:

## 1. Pulverlack enthaltend

- (a) ein Epoxidharz,
- (b) einen gesättigten Polyester mit endständigen Carboxylgruppen,
- (c) ein Wachs oder eine wachsartige Substanz und
- (d) ein Metallsalz bzw. -komplex einer organischen Verbindung, wobei das Metall aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Sn und Sb ausgewählt ist .

2. Pulverlack nach Anspruch 1, worin die Komponente (b) im Durchschnitt mehr als zwei Carboxylgruppen pro Molekül, eine Säurezahl von 15 bis 100 und ein durchschnittliches Molekulargewicht von 500 bis 10000 hat.

3. Pulverlack nach Anspruch 1, worin die Summe der Epoxidäquivalente und der Carboxyläquivalente zwischen 0,8 und 2,5 pro kg des Bindemittels (a) + (b) beträgt.

4. Pulverlack nach Anspruch 1, worin die Mengen der Komponenten (a) und (b) so gewählt sind, dass das Verhältnis der Carboxyläquivalente des Polyesters (b) zu den Epoxidäquivalenten des Epoxidharzes (a) zwischen 0,5 und 1,5 liegt.

5. Pulverlack nach Anspruch 1, worin die Komponente (c) einen Schmelzpunkt von  $>50^{\circ}\text{C}$ , vorzugsweise von  $>100^{\circ}\text{C}$  hat.

6. Pulverlack nach Anspruch 5, worin die Komponente (c) ein Polyamidwachs, ein fluoriertes Polyolefinwachs, ein Fettsäureesterwachs, Bienenwachs oder insbesondere ein unsubstituiertes Polyolefinwachs ist.

7. Pulverlack nach Anspruch 1, worin das Metall der Komponente (d) Mg, Ca, Al und insbesondere Zn ist.

8. Pulverlack nach Anspruch 1, worin die Komponente (d) ein Metallsalz bzw. -komplex einer  $C_6-C_{32}$ -Monocarbonsäure oder eines Derivates einer solchen Säure, eines  $C_6-C_{13}$ -Phenols bzw. Naphthols, eines  $C_5-C_{12}$ -1,3-Diketons oder insbesondere einer schwefelhaltigen Verbindung ist.

9. Pulverlack nach Anspruch 1, worin die Komponente (d) Aluminium- oder Magnesiumstearat, Aluminium- oder Zink-Acetylacetonat, Zink-Methacrylat oder -Arachinat, Zink-Pentachlorthiophenolat oder insbesondere Zink-2-Benzthiazolthiolat (Zink-Mercaptobenzthiazol) ist.

10. Pulverlack nach Anspruch 1, worin die Gesamtmenge der Komponenten (c) und (d) höchstens 20 Gew.% und insbesondere 3-10 Gew.%, bezogen auf das Bindemittel (a) + (b), beträgt.

11. Pulverlack nach Anspruch 1, der zusätzlich noch ein Entgasungsmittel, ein Verlaufsmittel und/oder ein Pigment enthält.

12. Verwendung des Pulverlacks nach Anspruch 1 zur Herstellung matter Ueberzüge auf Oberflächen, insbesondere von Metallen.

13. Verwendung eines Stoffgemisches bestehend aus

(c) einem Wachs oder einer wachsartigen Substanz und

(d) einem Metallsalz bzw. -komplex einer organischen Verbindung, wobei das Metall aus der Gruppe Mg, Ca, Sr, Ba, Zn, Al, Sn und Sb ausgewählt ist,

als Mattierungsmittel für Epoxidharz-haltige Pulverlacke. FO 7.3/SZ/gs\*



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0165207

Nummer der Anmeldung

EP 85 81 0212

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 4)
Y	US-A-4 242 253 (M.D. YALLOURAKIS) * Ansprüche; Spalte 3, Zeilen 18-40 *	1-13	C 09 D 3/58 C 09 D 3/66 C 09 D 5/03
Y	FR-A-2 365 614 (RHONE-POULENC INDUSTRIES) * Ansprüche *	1-13	
A	CHEMICAL ABSTRACTS, Band 90, Nr. 2, Januar 1979, Seite 75, Nr. 7719h, Columbus, Ohio, US; & JP - A - 78 92 845 (NIPPON PAINT CO., LTD.) 15-08-1978 * Zusammenfassung *	1,13	
A	FR-A-2 255 341 (CIBA-GEIGY) * Ansprüche; Seite 12, Zeilen 14-40; Seite 13, Zeilen 1-5 *	1,13	RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 4)
A	DE-A-2 713 550 (BASF) * Ansprüche *	1,13	C 09 D
A,D	US-A-3 872 040 (K.L. MOLLOHAN u.a.) * Ansprüche *	1,13	
A	US-A-3 883 363 (J.E. YATES u.a.) * Ansprüche *	1,13	
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt.			
Recherchenort DEN HAAG		Abschlußdatum der Recherche 03-10-1985	Prüfer DERAEDT G.
<b>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</b> X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : mündliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze E : älteres Patentdokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument & : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument			

EPA Form 1503 03 82